

## 30BaTiO<sub>3</sub> · 70NaNbO<sub>3</sub> 고용체 단결정 육성

김호건, 류일환

한양대학교 화학과, 서울, 133-791

## Growth of 30BaTiO<sub>3</sub> · 70NaNbO<sub>3</sub> Solid Solution Single Crystal

Ho-Kun Kim and Il-Hawn Ryu

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

### 요 약

전영역에 걸쳐서 고용영역이 존재하는 BaTiO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub> 계에서, congruent melting composition 인 30BaTiO<sub>3</sub> · 70NaNbO<sub>3</sub> 조성의 고용체 단결정을 Czochralski법에 의하여 육성하였다. 직경 15-50mm, 길이 20-30mm인 단결정이 결정인상속도 2.0mm/h, 결정회전수 5.0-10rpm에서 육성되었다. 그러나 결정 육성중 육성되는 결정의 열전도도가 낮기 때문에, 발생하는 잠열(latent heat)의 방출이 충분치 않아 고-액계면이 평탄하게 유지되지 않았고 그결과로 육성된 결정중에는 core structures가 관찰되었다. 육성된 결정에서 core 부분을 제외한 다른 부분은 inclusion등이 없는, 광학적으로 균질한 단결정이었고 가시광 영역에서 양호한 광투과율을 보였다.

### ABSTRACT

In BaTiO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub> system, complete series of solid solution occurs and 30BaTiO<sub>3</sub> · 70NaNbO<sub>3</sub> composition is congruently melted. Single crystals of 30BaTiO<sub>3</sub> · 70NaNbO<sub>3</sub> composition were grown by Czochralski method in this investigation. Single crystals with dimensions of 15-20mm diameter and 20-30mm length, were grown at the pulling rate of 2.0mm/h and the rotation rate of 5.0-10rpm. Core structures were found in the grown crystals and inclusions, cellular boundaries existed at the core region. The origin of core occurring was instability of the crystal-melt interface due to the poor conductivity of latent heat through the crystal during the crystal growing process. Obtained crystals were optically homogeneous except the core region and showed high optical transmittance in the visible range.

1. 서론

BaTiO<sub>3</sub> 결정은 강유전성, 압전성, 고유전율 등의 특성을 나타내므로 capacitor를 비롯한 각종 전자재료로 이용되고 있다. 비교적 최근에는 이 결정이 가지는 electro-optic effect와 photorefractive effect를 이용한 optical image processing, holography 등의 광학적 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. 이 결정을 광학소자로 응용할 경우 defect가 적은 양질의 대형 단결정이 필요하나 현재까지 큰 성과를 얻지 못하고 있다. BaTiO<sub>3</sub> 조성은 congruent melting composition이며 1618°C가 융점이므로[4] BaTiO<sub>3</sub> 용액으로부터 직접적인 결정육성이 가능하다. 그러나 이 조성은 융점 부근에서 강유전성을 나타내지 않는 hexagonal phase가 석출하므로 강유전체 결정을 얻기 위하여 결정육성온도를 hexagonal→cubic 전이온도인 1460°C 이하로 낮춰줄 필요가 있다. BaTiO<sub>3</sub> 육성의 고전적 방법인 Remaika법[5]은 flux법으로서 KF, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 용제로 이용하여 육성온도를 1200°C 이하로 낮추고 있다. 또한 TiO<sub>2</sub>를 과량으로 넣어서 용액온도를 전이온도 이하로 낮춘 후 TSSG법에 의하여 강유전성 결정을 얻은 방법[6]도 있으나 어느 경우에도 결정중에 flux의 혼입이 있고, 양질의 단결정을 얻기 어렵다는 단점이 있다.

한편 BaTiO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub>계의 상평형도 연구 결과, 이들 두 조성은 전 영역에 걸쳐서 고용체를 형성하며 특히 30BaTiO<sub>3</sub> · 70NaNbO<sub>3</sub> 조성은 congruent melting composition임이 밝혀졌다[7](Fig. 1). 따라서 이 조성은 용액으로부터 Czochralski법에 의하여 강유전성 BaTiO<sub>3</sub> (NaNbO<sub>3</sub>) 고용체를 직접 육성할 수 있고 특히 화학양론적인 고용체를 얻을 수 있으며 대형 단결정을 육성시킬 수 있는 가능성이 있다. 이 조성에 대하여는 unidirectional solidification에 의하여 투명 다결정체를 육성시킨 연구결과[7]가 있으며, 얻어진 투명다결정체는 매우 높은

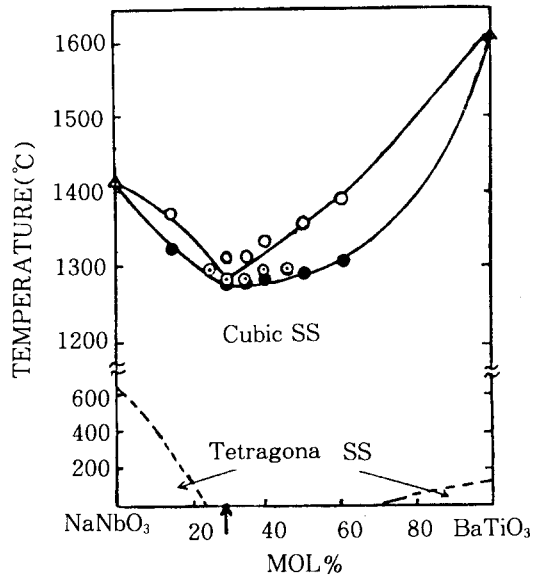


Fig. 1 Phase diagram of the NaNbO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> system after Ito et al.

- : liquidus temperature detemined by DTA
- : solidus temperature detemined by DTA
- ◎ : solidus temperature detemined by high temperature optical microscopy

Kerr effect(second electro-optic effect)를 나타내는 것이 확인되었다. 단, 이 경우에는 결정중에 존재하는 grain boundary에 의하여 image processing 중에 불균질성(heterogeneity)이 나타나는 단점이 있었다. 따라서 이 조성은 단결정을 Czochralski법에 의하여 육성할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 Czochralski법에 의하여 30BaTiO<sub>3</sub> · 70NaNbO<sub>3</sub> 고용체 단결정을 육성하고 육성된 단결정의 characterization를 하여 고용체 단결정 육성을 위한 기초조건 확립을 목적으로 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 단결정 육성

2.1.1. DTA 측정

단결정을 육성하기 전 예비실험으로서 Fig. 1의  $30\text{BaTiO}_3 \cdot 70\text{NaNbO}_3$  조성이 congruent melting composition임을 확인하고, 또한 이 조성의 정확한 융점을 조사하기 위하여  $25\text{BaTiO}_3 \cdot 75\text{NaNbO}_3$ ,  $30\text{BaTiO}_3 \cdot 70\text{NaNbO}_3$ ,  $35\text{BaTiO}_3 \cdot 65\text{NaNbO}_3$ 의 세가지 조성의 소결체를 제조하고 이들의 DTA 측정(Rigaku, TAS100)을 하였다.

2.1.2. 육성장치

본 실험에 이용한 Czochralski 인상기는 고주파 가열 방식으로 100kHz로 작동되고 전기용량은 50KW이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이

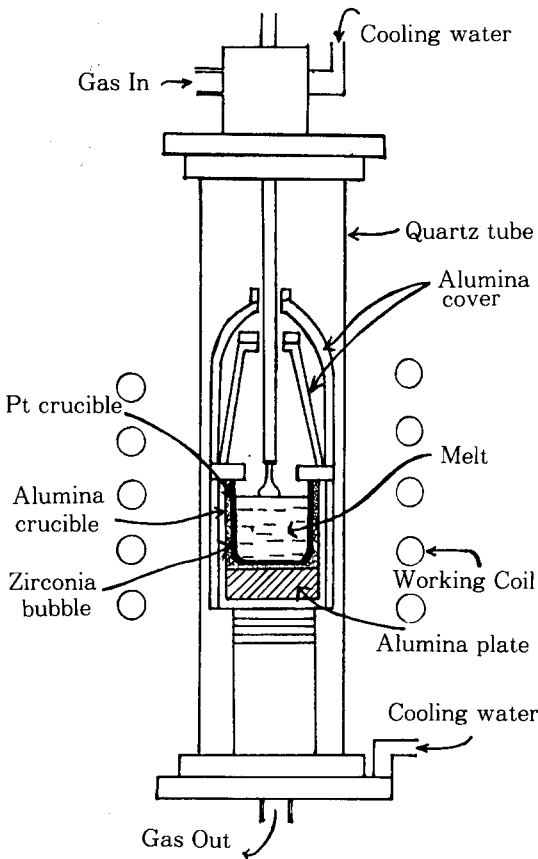


Fig. 2 Construction of growing furnace

본 육성실험에서는 용액이 들어있는 백금 도가니 위에 원추형 alumina tube를 설치하여 발생하는 열이 상부로 빠져나가는 것을 억제하였다. 이러한 구조에 의하여 성장되는 결정과 용액간의 온도구배가 작아지며 성장된 결정에 crack이 발생하는 것을 막을 수 있다.

2.1.3. 결정육성

99.9% 이상 순도를 가지는 시약  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ 를  $30\text{BaTiO}_3 \cdot 70\text{NaNbO}_3$  조성이 되도록 칭량하여 alumina 유발에서 2시간 이상 혼합한 뒤 이를 Pt 도가니에 넣고  $800^\circ\text{C}$ 에서 2시간 가소하였다. 가소된 혼합물을 다시 alumina 유발에서 분쇄하고 이를  $1150^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결하였으며 이 소결체를 단결정 육성을 위한 출발물질로 하였다. 이 출발물질을 직경 5cm, 높이 5cm의 Pt 도가니에 충전하여 Fig. 2에 나타난 육성로에 넣고  $1300^\circ\text{C}$ 까지 3시간에 걸쳐 용융시켰다. 용융된 용액을 1시간동안 유지시킨 뒤 용액 표면에 seed를 접촉시키고 이를 인상하여 단결정을 육성하였다. 이때 인상 속도는  $2.0 \sim 5.0\text{mm/h}$ , seed의 회전속도는  $5 \sim 30\text{rpm}$ 의 범위에서 변화시키면서 단결정 육성의 최적조건을 결정하였다. seed로서는 최초에 Pt wire를 이용하였고 다음에는 Pt wire에 의하여 인상된 결정 중에서 단결정 부위를 잘라내어 이를 seed crystal로 이용하였다. 또한 결정육성의 전 과정에서 육성로 내에  $\text{N}_2$  gas를 주입하여 육성로 내의 압력이 2기압이 되도록 유지하였다. 이는 용액으로부터  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  등의 성분이 휘발하는 것을 막기 위한 것이다. 결정육성의 process를 나타내는 flow chart를 Fig. 3에 도시하였다.

2.2. 단결정의 characterization

2.2.1. XRD 분석

육성된 결정의 powder XRD 분석에 의하여 식출된 결정의 identification을 하고 결정의 성장방향에 수직으로 잘라낸 판상시료(transverse section)에 대하여 XRD 분석 및

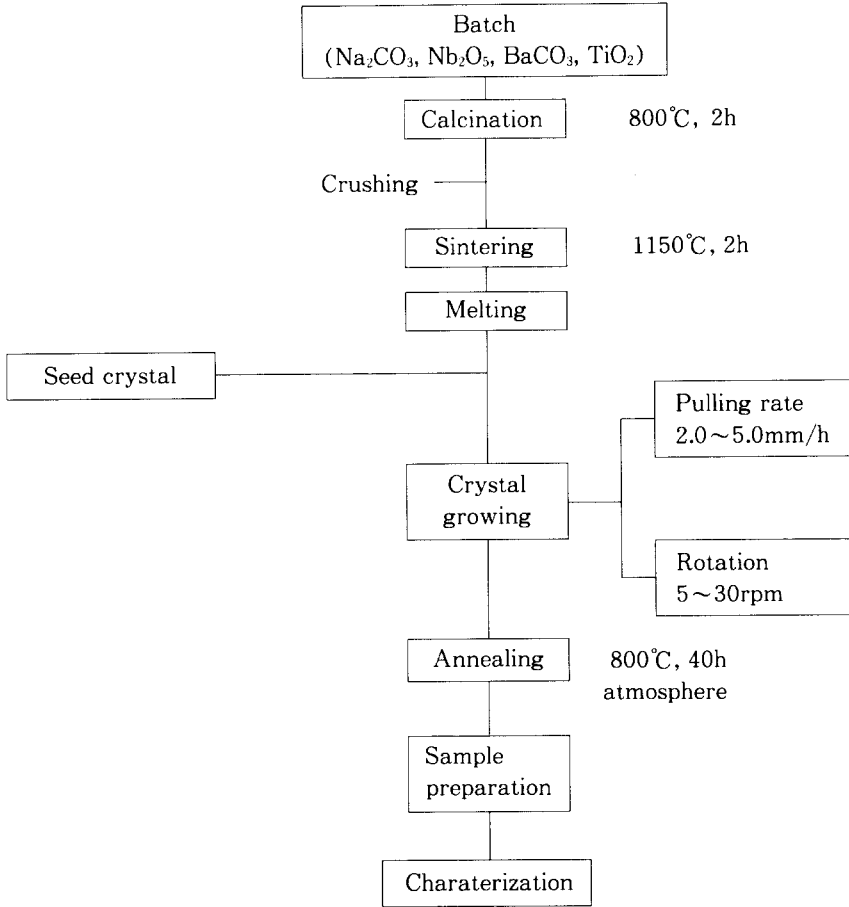


Fig. 3 Process of 30BaTiO<sub>3</sub> · 70NaNbO<sub>3</sub> single crystal growth

Laue 분석에 의하여 결정의 orientation을 결정하였다.

### 2.2.2. 조성분석

육성된 결정의 각 부위를 취하여 EDS(Link An 10/85S) 분석을 하였다. 이에 의하여 육성된 결정의 화학조성 및 조성의 변화 여부를 확인하였다.

### 2.2.3. 미세구조 관찰

육성된 결정의 성장방향에 수직으로 잘라내어 만든 두께 0.1mm의 시료를 편광현미경(Nikon, 269508)하에서 관찰하여 inclusion, void, pore, striation, thermal strain 등의 성장결

함을 확인하였다.

### 2.2.4 광투과율 측정

육성된 결정의 성장방향에 수직으로 잘라내어 만든 두께 1.0mm의 판상시료의 양면을 광학연마한 뒤 200~700nm의 파장역에 대한 광투과율을 UV spectrophotometer(PU 8700)에 의하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. DTA 분석결과

예비실험으로서, 25BaTiO<sub>3</sub> · 75NaNbO<sub>3</sub>,

30BaTiO<sub>3</sub> · 70NaNbO<sub>3</sub>, 35BaTiO<sub>3</sub> · 65NaNbO<sub>3</sub> 조성에 대한 DTA 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4로부터 30BaTiO<sub>3</sub> · 70NaNbO<sub>3</sub> 이외의 조성은 흡열 peak가 2개씩 존재하며 이로부터 이들 조성은 congruent melting composition이 아님을 확인할 수 있었다. 30BaTiO<sub>3</sub> · 70NaNbO<sub>3</sub> 조성은 용융에 의한 흡열 peak가 1개 나타나며 이 peak의 위치로부터 이 조성의 융점이 1280°C임을 확인하였다.

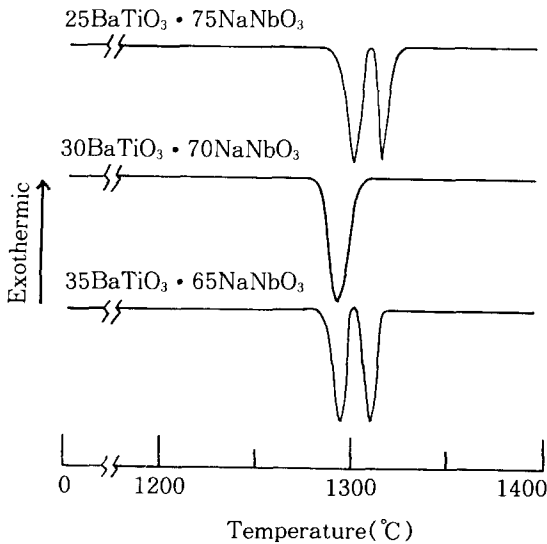


Fig. 4 DTA curves of various composition in NaNbO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> system (heating rate : 10°C/min)

### 3.2. 결정 육성

#### 3.2.1. 육성 조건

단결정 육성을 위한 최적 조건을 위하여 결정 회전속도 및 인상속도를 변화시키면서 결정을 육성한 결과를 Table 1 및 Table 2에 나타내었다. Table 1에는 30~5rpm으로 회전속도가 변화할 때의 결정-용액 계면의 형태가 표시되어 있다. Table 1의 결과로부터 이 결정은 모든 경우에 계면의 형태가 위로 볼록하게 되며 볼록하게 되는 정도는 회전수가 빠를수록 심하

Table 1. Experimental growing conditions and results

NN BT	Pulling rate (mm/h)	Rotation (rpm)	Pressure (atm)	Shape of crystal-melt interface
1	2	30	2.0	
2	2	20	2.0	
3	2	10	2.0	
4	2	5	2.0	

게 됨을 알 수 있다. Czochralski법에 의한 단결정 육성시 결정-용액 계면의 형태는 평탄한 것이 가장 좋으며 이는 주로 결정 회전수에 의하여 결정된다[8]. 본 실험에서는 완전히 평탄한 조건을 정하지 못하였으나 평탄한 형태에 가까운 조건 즉, 5~10rpm을 최적 조건으로 잡았다. Table 2에서는 결정 인상속도를 5~2mm/h까지 변화시키면서 육성되는 결정의 특성을 조사하였다. 여기서 5mm/h보다 빠른 인상속도의 경우는 결정이 용액에서 떨어져서 결정 육성이 불가능하므로 조건에서 제외하였다. Table 2에 나타낸 것과 같이 5mm/h, 3mm/h의

Table 2. Experimental growing conditions and results

NNBT	Pulling rate (mm/h)	Rotation (rpm)	Pressure (atm)	Crystal quality
1	5	5	2.0	bad
2	3	10	2.0	bad
3	3	5	2.0	bad
4	2	5	2.0	nearly good

비교적 빠른 인상속도에서 얻어진 결정은 결정 내부의 전체에 걸쳐서 pore, void등이 존재하며 양질의 단결정이 아니었다. 인상속도 2mm/h의 경우는 결정의 일부에서만 소량의 inclusion이 관찰되었다.

이상의 결과로부터 본 실험에서는 결정 육성 최적조건을 결정회전속도 5~10rpm, 인상속도 2.0mm/h로 설정하였다.

### 3.2.2. 육성된 결정의 외관

상기한 최적조건에서 육성된 결정의 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)의 결정은 결정 육성시 seed를 용액에 접촉시킨 뒤 온도를 그

대로 유지시키면서 인상시킬 경우에 얻어졌다. Fig. 5(a)에서 보는 바와같이 이 경우에는 측면성장이 먼저 일어나 결정의 형태가 평평한 모습으로 성장되었다. Fig. 5(b)의 결정은 seed를 용액에 접촉시킨 뒤에 온도를 조금씩 올리면서 성장시킬 경우에 얻어졌다. 이 경우에는 결정의 측면성장이 억제되고 상부쪽으로 육성된 결과 상하방향의 길쭉한 bowl 형태의 결정을 육성할 수 있었다. Fig. 5에 나타난 두 결정을 육성시킬 때 고-액 계면의 형태를 관찰한 결과 두 경우 모두 위로 볼록한 형태임을 확인되었다. 이는 성장되는 결정의 열 전도도가 작을 경우에 고화과정에서 발생하는 응고열(heat of solidification)이 결정 전체를 통하여 방출되지 못하고 seed crystal이 있는 결정 중심부를 통하여서만 방출되기 때문에 발생하는 열이 결정 중심부위에 집중되기 때문에 일어나는 현상으로 판단되었다[9]. 결정 중심부에 열이 집중되고 이 열이 결정성장속도에 맞추어서 뒷쪽으로 충분히 방출되지못하면 이 부분에 과냉각 영역이 형성되어 결정이 cellular 구조로 성장되고 이 결과 결정중에 inclusion이 포함되게 되며 이른바 core구조의 결정이 형성된다. 본 연구에서 얻어진 것과 같은 core 구조의 결정은 YAG, BaTiO<sub>3</sub>등 많은 결정에서 관찰되고 있다[9-10].

본 연구에서 성장시킨 직후의 결정은 Fig. 6(a)에 나타낸 것과 같이 암청색(dark blue)을 띄고 있었다. 이 결정을 800°C, 40시간 annealing하면 암청색이 없어지고 무색 투명한 결정을 얻을 수 있었다. 실험결과를 Fig. 6(b)에 나타내었다. 이러한 결과는 성장 직후의 결정 중에 Ti<sup>3+</sup> 이온이 존재하며 여분의 전자에 의해 color center가 형성되어 암청색을 띄게 되나 이를 annealing하면 Ti<sup>3+</sup>이온이 전부 Ti<sup>4+</sup>이온으로 변화하기 때문에 가시광 영역의 light absorption이 없어지는 것으로 설명하고 [7]있으나 상세한 mechanism은 규명되지 않고 있다.



(a)



(b)

Fig. 5 A single crystal grown at 2.0mm/h pulling rate and 5.0rpm.  
a) at invariable temperature  
b) at variable temperature

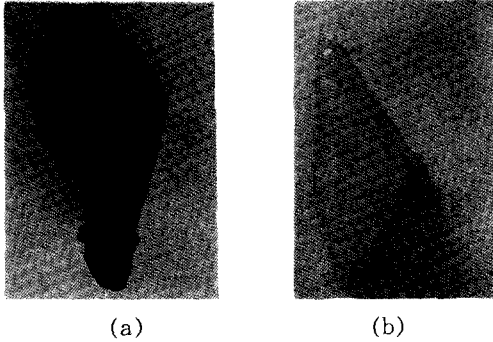


Fig. 6  $30\text{BaTiO}_3 \cdot 70\text{NaNbO}_3$  single crystal plates obtained at 2.0mm/h pulling rate and 10rpm  
 (a) before annealing  
 (b) after annealing at 800°C for 40h

### 3.3. 단결정의 characterization

#### 3.3.1. XRD 분석

육성된 결정의 결정상(crystal phase)을 확인하기 위한 powder XRD 분석결과 이 결정은  $\text{BaTiO}_3$ 의 고온상인 cubic phase와 같은 구조임이 확인되었다. Fig. 7에는 육성된 결정의 XRD

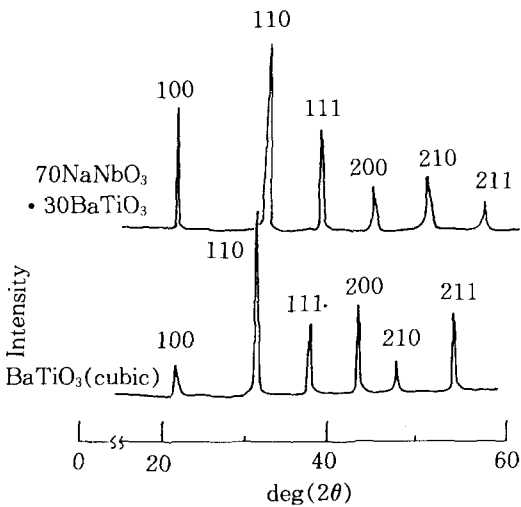


Fig. 7 Powder X-ray diffraction pattern of  $30\text{BaTiO}_3 \cdot 70\text{NaNbO}_3$  ingot and  $\text{BaTiO}_3$  (cubic)

pattern을  $\text{BaTiO}_3$ 의 cubic phase와 비교하여 나타내었다. Fig. 7에서  $30\text{BaTiO}_3 \cdot 70\text{NaNbO}_3$  조성 결정의 XRD pattern은 peak의 위치는 다르나  $\text{BaTiO}_3$ 의 cubic phase와 같은 pattern을 나타내었다. 이 결과로부터  $30\text{BaTiO}_3 \cdot 70\text{NaNbO}_3$  조성은 phase diagram에서 예상되는 대로 실은 까지 cubic phase로서 안정하게 존재함을 알 수 있다.

#### 3.3.2. 조성 분석 결과

육성된 결정의 정확한 조성을 알기 위하여 EDS 분석을 행하였다. 조성 분석은 육성된 결정의 10군데 이상의 부위에서 시료를 채취하고 이를 분말화하여 분석하였으며 Table 3은 이들 중 한 부위에 대한 결과이다. 조성분석 결과를 토대로하여 시료중의  $\text{BaTiO}_3 : \text{NaNbO}_3$ 의 비를 계산하여 30.35 : 69.60의 결과를 얻었다. 이는 결정 육성 전의 출발물질조성  $30\text{BaTiO}_3 \cdot 70\text{NaNbO}_3$ 에 비하여  $\text{BaTiO}_3$ 가 약간 많은 비율이며 그 이유는 결정 육성 중 용액으로부터 약간의  $\text{Na}_2\text{O}$  및  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 가 증발하였기 때문으로 추정되었다[7]. 결정의 다른 부위에 대한 결과도 Table 3에 나타낸 것과 유사한 값을 나타내었다. 이들 결과로부터 육성된 결정은 전체적으로 균일한 조성을 가짐을 확인하였고 이는  $30\text{BaTiO}_3 \cdot 70\text{NaNbO}_3$  조성이 congruent melting composition임을 간접적으로

Table 3. Result of EDS analysis

Element	%Element (wt %)	Atom % (wt %)	% Oxide (wt %)
Ba	25.106	7.598	28.031
Ti	5.682	4.883	9.478
Na	1.402	2.531	1.890
Nb	42.363	18.929	60.602

Mole Ratio

$\text{BaTiO}_3 : \text{NaNbO}_3 \approx 30.35 : 69.60$

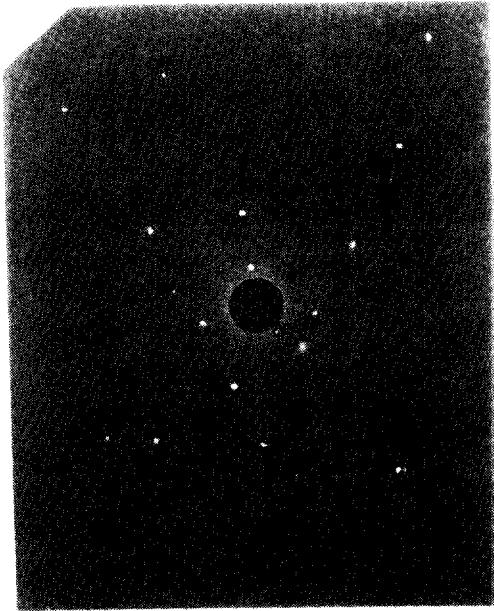
증명하는 결과이다.

### 3.3.3. 단결정의 orientation

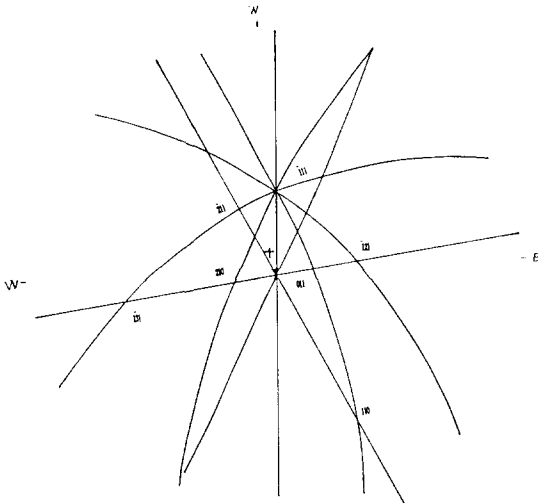
육성된 결정의 성장방향을 알기 위한 back Laue reflection pattern과 그 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이 분석에 사용한 결정은 <110> 방향의 seed crystal을 사용하여 성장시킨 결정이며 결정성장 방향에 수직으로 잘라낸 판상(plate)시료를 이용하였다. Fig. 8에서 육성된 결정이 <110> 방향으로 성장했음을 확인하였다. 본 실험에서는 최초에 Pt wire를 이용하여 결정을 육성시켰으며 이때 육성된 결정은 <110>, <100>, <111>의 세 가지 방향으로 성장된 단결정의 집합체임이 판상시료 분석결과 밝혀졌다. 상기한 <110> seed crystal은 Pt wire에 의하여 육성된 결정으로부터 <110> 방향의 결정만을 잘라내어 사용한 것이다.

### 3.3.4. 결정의 미세구조

본 실험에서 육성된 결정은 고-액 계면이 위로 볼록한 형태로 성장되며 결정의 중심부에 core 구조가 존재하였다. 결정의 성장방향에 수직하게 잘라내어 두께 0.1mm의 박편(thin plate)시료를 만들고 시료 중의 core 부분을 편광 현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 9에 나타내었다. 이 사진은 crossed nicol 상태에서 촬영한 것이며 사진 중에서 소량의 inclusion 및



(a)



(b)

Fig. 8 Back Laue reflection pattern (a) and stereo projection (b) of 30BaTiO<sub>3</sub> · 70NaNbO<sub>3</sub> single crystal plate

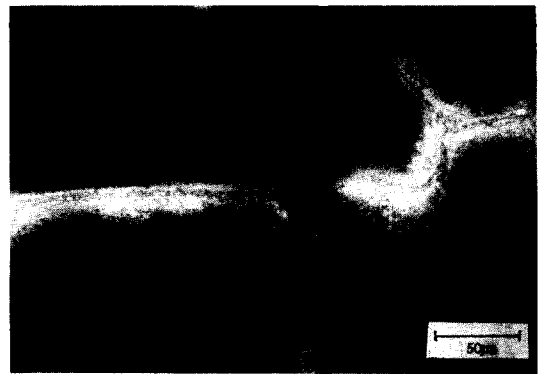


Fig. 9 Microphotograph of core part existed in 30BaTiO<sub>3</sub> · 70NaNbO<sub>3</sub> single crystal



cellular 성장계면이 관찰되었고 이들로 인하여 광학적 불균질성이 나타남을 알았다. core 부분 이외의 부분에서는 inclusion, pore, void 등이 존재하지 않았고 광학적 균질성이 좋은 단결정임이 확인되었다.

### 3.3.5. 광투과율

육성된 결정 중에서 광학적으로 균질한 부분을 성장방향에 수직으로 잘라내어 두께 1.0mm의 판상(plate) 시료를 만들고 양면을 광학연마한 뒤에 가시광 영역에서의 광투과율 측정결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10로부터 500~700nm의 파장영역에서 이 시료는 이물질(異物質)에 의한 흡수 peak가 존재하지않고 이 영역에서 약 80%의 광투과율을 나타냄을 알 수 있었다. 이 결과는 Ito 등의 결과(두께 0.85mm 시료에서 65% 투과율)[7]보다 높은 광투과율이다.

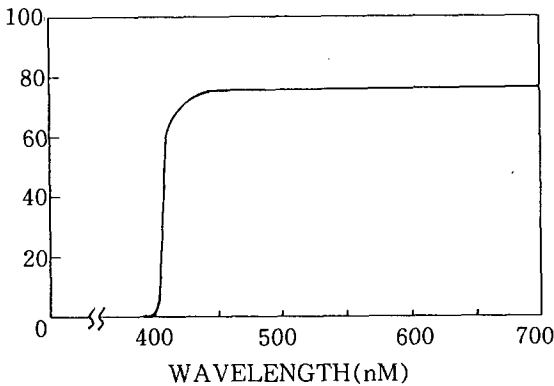


Fig. 10 Optical transmission of a transverse section 1mm thick of  $30\text{BaTiO}_3 \cdot 70\text{NaNbO}_3$  single crystal

## 4. 결론

$30\text{BaTiO}_3 \cdot 70\text{NaNbO}_3$  계의 congruent melting composition인  $30\text{BaTiO}_3 \cdot 70\text{NaNbO}_3$  고용체 단결정을 Czochralski법에 의하여 육성

하기 위한 기초적 조건을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 결정인상속도 2.0mm/h, 결정회전수 5.0-10rpm에서 직경 15~20mm, 길이 20~30mm인 단결정이 육성 되었다.
2. 육성된 결정중에는 core structures가 존재하였고 core 부분에서는 소량의 inclusion과 cellular 경계가 관찰되었다.
3. 육성된 직후의 결정은 암청색(dark blue)을 띠고 있었으나 800°C에서 40시간 annealing 하면 색깔이 없어지고 투명하게 되었다.
4. 육성된 결정은 cubic perovskite 구조임이 powder XRD 분석 결과 밝혀졌다.
5. 육성된 결정의 orientation은 <110> 방향임을 Laue 분석에 의하여 확인되었다.
6. 육성된 결정에서 core 부분을 제외한 다른부분은 inclusion등이 없이 광학적으로 균질한 단결정이었고 이 부분은 500~700nm 파장영역에서 약 80%의 양호한 광투과율을 나타내었다.(시료두께 1.0mm)

## 감사의 글

본 논문은 1990년도 교육부 첨단공학 (신소재 분야) 학술연구조성비 지원에 의하여 이루어졌습니다. 이에 감사의 뜻을 표합니다.

## 참 고 문 헌

[ 1 ] G. Godefroy, C. Dumas, P. Lompre and A. Peuto, *Ferroelectrice*, 37(1981), 725  
 [ 2 ] Ducharme and J. Feinberg, *J. Appl. Phys.*, 56(3) (1984), 839  
 [ 3 ] G. Goldfroy, G. Oimancey, P. Jullien, W. Ousi-Benommar and Y. Semenou, '86 *IEEE*, 12(1986)  
 [ 4 ] D. E. Rase and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 38(1955), 102

- [ 5 ] J. P. Remeike, J. Am. Chem. Soc. , 76 (1954), 940
- [ 6 ] V. Belruss, J. Kalways and A. Linz and R. folweiler, Mater. Res. Bull. , 6(1971), 899
- [ 7 ] S. Ito, T. Kokubo and M. Tashiro, Ceram. Bull. , 58(1979), 591
- [ 8 ] B. R. Pamplin, "Crystal Growth", Pergamon Press(1980) P. 287
- [ 9 ] 津屋英樹, "BaTiO<sub>3</sub> 單結晶製造方法", 日本公開特許 62-176694(1987)
- [10] T. Murakami, M. Nakahara, T. Miyashita and S. Ueda, J. Am. Ceram. Soc. , 56 (1973), 291